

(1) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/060190 A1

(51) 国際特許分類: C23C 22/34, 22/48

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00176

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-4905 2002 年 1 月 11 日 (11.01.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本  
パーカライジング株式会社 (NIHON PARKERIZING  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日本  
橋 1 丁目 1 5-1 Tokyo (JP). 大日精化工業株式会  
社 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG.  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-8383 東京都中央区日本橋  
馬喰町 1 丁目 7 番 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 和也  
(TANAKA, Kazuya) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区  
日本橋 1 丁目 1 5-1 日本パーカライジング株式会  
社内 Tokyo (JP). 清水 秋雄 (SHIMIZU, Akio) [JP/JP];  
〒103-0027 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 5-1 日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 森田 良治  
(MORITA, Ryoji) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都中央区日  
本橋 1 丁目 1 5-1 日本パーカライジング株式会  
社内 Tokyo (JP). 土田 真也 (TSUCHIDA, Shinya) [JP/JP];  
〒103-8383 東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番  
6 号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 小林 誠幸  
(KOBAYASHI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒103-8383 東京都  
中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号 大日精化工業  
株式会社内 Tokyo (JP). 山南 隆徳 (SANNAN, Takanori)  
[JP/JP]; 〒103-8383 東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁  
目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 吉田 勝広, 外 (YOSHIDA, Katsuhiko et al.);  
〒101-0025 東京都千代田区神田佐久間町 3-30 ア  
コスビル Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

[続葉有]

(54) Title: AQUEOUS AGENT FOR TREATING SUBSTRATE, METHOD FOR TREATING SUBSTRATE AND TREATED  
SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 水性下地処理剤、下地処理方法および下地処理された材料

(57) Abstract: An aqueous agent for treating a substrate, characterized in that it comprises at least one chitosan component (A) selected from among chitosan and chitosan derivatives and a metal compound (B) containing at least one metal selected from among Ti, Zr, Hf, Mo, W, Se, Ce, Fe, Cu, Zn, V and trivalent Cr. The agent can be used for improving the adhesiveness between a metal material and a covering resin layer such as a film and a coating and also improving the resistance to corrosion and a solvent of a metal material or the like.

(57) 要約:

特に金属材料とフィルムや塗膜などの樹脂被覆層との層間密着性を向上させ、さらに金属材料などの耐食性や耐溶剤性を向上させる、キトサンおよびキトサン誘導体から選ばれる少なくとも1種のキトサン類 (A) と、Ti、Zr、Hf、Mo、W、Se、Ce、Fe、Cu、Zn、Vおよび3価Crから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物 (B) とを含有することを特徴とする水性下地処理剤である。



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

水性下地処理剤、下地処理方法および下地処理された材料

## 5 技術分野

本発明は、家電、食品、建築などの幅広い分野で使用され、特にアルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケルまたはこれらの合金などの金属材料に対して利用可能であり、特に金属材料の表面上に設けられる種々の樹脂被覆層と金属材料との層間密着性、樹脂被覆層の耐溶剤性および金属材料の耐食性を向上させるための水性下地処理剤、下地処理方法および下地処理された材料に関する。

さらに詳しくは、本発明は、塗装、フィルムラミネート、印刷などで最終的に樹脂被覆層で被覆される材料に対して、厳しい成形加工を施した後にも塗膜やフィルムなどの樹脂被覆層が剥離しないような高密着性を付与し、さらに得られた物品（成形加工品）に優れた耐食性や耐溶剤性を付与することができる水性下地処理剤、下地処理方法および下地処理された材料に関する。

## 背景技術

前述のように、アルミニウム、マグネシウム、鉄、銅、亜鉛、ニッケルまたはこれらの合金などの金属材料の多くは、それらの保護性能や意匠性を向上させる目的で、表面に種々の樹脂被覆層を設け、厳しい加工が施された後に自動車部品、家電部品、建築部材および飲料用容器などとして幅広く利用されている。

金属材料を前記分野で利用する場合には、種々の要求特性があり、そのために金属材料の表面に目的に応じた種々の樹脂被覆層を設けている。樹脂被覆層を形成する手段としては、塗装、フィルムラミネートおよび印刷などの方法が挙げられる。なお、基本的に材料の優れた耐食性、層間密着性および耐溶剤（耐水）性

は、金属分野に限られず、他の分野においても必要となる性能である。

金属などの材料の塗装に関しては、例えば、溶剤系塗料、水系塗料あるいは粉体塗料などを用いて被処理材料の表面を被覆し、常温または加熱乾燥する工程を経て表面に塗膜（樹脂被覆層）が形成されることで、塗料のもつ本来の機能を発現させている。従来から溶剤系塗料が多用されているが、環境負荷低減を目的として塗料の水性化や粉体化、またはフィルムを用いたラミネートなどの手法に変遷しているものの、溶剤系塗料を用いる塗装方法は現在でも大きな分野を占めている。

特に金属材料の下地処理においては、従来から安価であることから6価クロムを含有した薬剤を用いるクロメート下地処理が多用されている。近年、6価クロム、鉛、カドミウムなどの有害金属（化合物、イオン）の欧州における使用規制や、国内のPRTRで物質移動登録、また、環境ホルモン物質のリスト公開など、人体への影響のみならず、地球環境保全を目的とした動向が世界的規模で一層大きくなってきている。

前記のような状況下で、人体や環境に悪影響を及ぼすことに対する危機認識が非常に高まっており、金属材料の下地処理剤として一般的に使用される6価クロムを代替する技術、すなわち、6価クロムを一切使用しない金属材料の下地処理剤が多く提案されてきている。6価クロムを含有しない下地処理剤としては、水溶性樹脂やエマルジョン樹脂などの有機化合物を主成分としたもの、6価クロムおよび重金属以外の金属化合物を含有した無機化合物を主成分としたもの、および前記両成分の複合タイプのものがある。また、これらを用いた下地処理技術や、さらには下地処理が施された金属材料が知られている。なお、下地処理方法としては、下地処理剤と金属材料とを化学反応させる「化成型処理」、熱を利用して溶媒を揮発させることで下地処理剤自体を化学反応させる「塗布型処理」、さらには金属材料に外部電源より通電して化学反応させる「電解処理」などがある。

特に、化成処理と塗布処理は電気を用いないために経済的に有利である。また、下地処理剤の成分に関して、従来から無機化合物を主成分としたものが多いが、これでは満足されない性能を補うために、有機化合物を併用している。例えば、特開平11-350157号公報には、Alのリン酸化合物と、Mn、Mg、CaおよびSr化合物の少なくとも1種と、SiO<sub>2</sub>のゾルと特定の水系有機樹脂エマルジョンまたは水溶性樹脂から構成される下地処理剤が開示されている。特開平10-1789号公報には、窒素原子を含有するアクリル系樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂などの有機高分子化合物と多価アニオンを特定量含有した下地処理剤、下地処理方法および下地処理された金属材料が開示されている。また、特開平10-46101号公報には、特定のフェノール樹脂、さらにそれにリン酸系化合物や有機珪素化合物を含有した水性処理剤により、金属材料の表面を下地処理した被覆金属材料とその製造方法について開示されている。

また、特開平11-140691号公報には、下地処理方法、下地処理鋼板、および該下地処理鋼板を用いた熱可塑性樹脂被覆鋼板について開示されており、下地処理においては、シランカップリング剤を用いて下地処理する技術が開示されている。また、特開平8-27595号公報には、特定濃度のりん酸塩、水溶性樹脂および界面活性剤を、特定温度にしてアルミニウム合金板を浸漬し、カソード電解とアノード電解を併用する処理方法が開示されている。

以上の技術は、電解、化成、塗布などの手法にて特定の処理を施した金属材料、また、該金属材料にフィルムをラミネートしたり、あるいは塗装した樹脂被覆金属材料について説明しているが、いずれも6価クロムを含有しない処理剤を適用した金属材料であり、これらの金属材料の樹脂被覆層は、耐久密着性、耐溶剤性および厳しい環境下における金属材料の耐食性がいずれも不十分である。また、電解方法は、エネルギーコストが大きくなり経済的に好ましい手法でない。従っ

て、経済的であり、かつ6価クロムを含有しない下地処理剤を使用し、満足し得る樹脂被覆層の密着性、耐溶剤性および耐食性に優れる金属材料を提供できる技術は現状では存在していない。

5 本発明は、前記従来技術の有する種々の問題点を解決し、特に金属材料とフィルムや塗膜などの樹脂被覆層との層間密着性および耐溶剤性を向上させ、さらに金属材料などの耐食性を向上させるための水性下地処理剤、下地処理方法および下地処理された材料を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

10 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、キトサン類と特定の金属化合物とを含む水性下地処理剤を用いて、任意の方法で下地処理した材料、特に金属材料が、塗装後またはフィルムラミネート後に成形加工を受けても、金属材料と樹脂被覆層との優れた層間密着性、耐溶剤性、および金属材料の優れた耐食性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

15 すなわち、本発明は、キトサンおよびキトサン誘導体から選ばれる少なくとも1種のキトサン類(A)と、Ti、Zr、Hf、Mo、W、Se、Ce、Fe、Cu、Zn、Vおよび3価Crから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物(B)とを含有することを特徴とする水性下地処理剤を提供する。

上記本発明の水性下地処理剤は、金属材料の下地処理用として特に有用であり、  
20 前記キトサン誘導体が、キトサン、カルボキシメチルキトサン、カチオン化キトサン、ヒドロキシアルキルキトサンおよび/またはそれらの酸との塩であること、上記キトサン誘導体が、グリセリル化キトサンおよび/またはその酸との塩であること、前記金属化合物(B)が、3価Cr、Ti、Zr、V、MoまたはCeを含む金属化合物であること、前記本発明の下地処理剤が、さらに分子内にカル  
25 ボキシル基を少なくとも1個有する有機化合物(C)を含有することが好ましい。

また、本発明は、上記いずれかの水性下地処理剤を、被処理材料の表面に塗布または塗布した後に水洗し、好ましくは直ちに  $80^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で加熱乾燥することを特徴とする材料の下地処理方法、および該方法で下地処理された金属材料を提供する。ここで、金属材料としては、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケルまたはこれらの合金などの金属材料であることが好ましい。該下地処理方法においては、キトサン類 (A) の被処理材料表面に対する乾燥時付着量が、キトサン換算で  $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$  の範囲であり、かつ金属化合物 (B) の乾燥時付着量が、金属換算で  $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$  の範囲にあることが好ましい。

10

発明を実施するための最良の形態

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

先ず、本発明の水性下地処理剤に含有されるキトサン類 (A) に関して述べる。

本発明において使用するキトサンとは、カニやエビなどの甲殻類より抽出される天然高分子であるキチンを  $60 \sim 100$  モル%脱アセチル化することで得られる。例えば、 $100$  モル%脱アセチル化したキトサンはN-アセチル- $\beta$ -D-グルコサミンが1位と4位で結合した高分子物質である。

キトサン誘導体は、キトサンがもつ水酸基および/またはアミノ基に対して、カルボキシル化、グルコール化、トシル化、硫酸化、リン酸化、エーテル化またはアルキル化した反応生成物である。具体的にはキトサン、カルボキシメチルキトサン、ヒドロキシエチルキトサン、ヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシブチルキトサン、グリセリル化キトサンおよびそれらの酸との塩などを例示することができる。

また、キトサンに、3級または4級アミノ基あるいはその両方をもつ化合物を用いて、新たに3級または4級化アミノ基を導入した反応生成物、もしくはキト

25

サンのもつアミノ基を直接アルキル化剤でアルキル化し、直接 3 級化あるいは 4 級化した 3 級または 4 級アミノ基、あるいはその両方を分子内に有する所謂カチオン化キトサンおよびそれらの酸との塩であってもよい。

上記キトサン誘導体のなかでは、特にグリセリル化キトサンおよび／またはその酸との塩が金属材料と樹脂被覆層との密着性の点などから特に推奨される。キトサン誘導体の合成方法やその条件などは従来公知のいずれの方法および条件であってもよい。キトサンに対する置換基の導入に際しては、置換基導入率はキトサンのモノマーユニット（N-アセチル-β-D-グルコサミン）あたり、最大で 6.0 までの範囲にあることが好ましい。置換基導入率が 6.0 を超えるとキトサン誘導体を得るための反応条件が厳しくなったり、本発明の下地処理剤から形成される下地皮膜の耐水性が劣化するという不具合が生じる。

前記 3 級化または 4 級化アミノ基をもつ化合物としては、例えば、2-クロロエチルジエチルアミンまたはその塩酸塩、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジエチルアミン、2, 3-エポキシプロピルジメチルアミン、トリメチル-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。また、前記アミノ基を直接アルキル化するアルキル化剤としては、例えば、メチル沃素やエチル沃素などが挙げられる。

キトサン類（A）は、前記反応により生じる多少の副生物や未反応物質を含むものでよく、また、粉末状でも水溶液状であってもよい。キトサン類（A）の重量平均分子量は 1,000 以上 200 万以下が好ましく、1 万～100 万の範囲であることがより好ましい。重量平均分子量が 1,000 未満では、本発明の下地処理剤を用いて形成される下地皮膜の靱性が不充分であり、一方、重量平均分子量が 100 万を超えると、得られる水性下地処理剤の粘度が高くなりすぎるために作業性が劣り、下地処理剤中のキトサン類（A）の濃度を低く抑えざるを得



ない。

キトサン類(A)は、グリセリル化キトサンであることがより好ましい。グリセリル化キトサンとは、特開昭59-8701号公報に記載の物質であり、キトサンとグリシドール(1, 2-エポキシプロパノール-3)とを適当な割合で反応させることによって得られる。また、市場から「グリセリル化キトサン」または別名「ジヒドロキシプロピルキトサン」として入手して本発明で 사용할 ことができる。

本発明の水性下地処理剤が含有するZr、Ti、Hf、Mo、W、Se、Ce、Fe、Cu、Zn、Vおよび3価Crから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物(B)は、金属酸化物、水酸化物、錯化合物、有機酸塩、無機酸塩などの形態で用いられる。例えば、ジルコン弗化水素酸、ジルコン弗化アンモニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、チタン弗化水素酸、チタン弗化アンモニウム、硫酸チタニル、チタンラクテート、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン、メタバナジン酸、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、五酸化バナジウム、硫酸バナジル、バナジルアセチルアセテート、バナジウムアセチルアセテート、セリウムアセチルアセトナート、硝酸セリウム、硫酸セリウム、フッ化セリウム、二酸化セレン、硫化セレン、セレン酸ナトリウム、セレン酸ニッケル、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、12モリブドリン酸、モリブドリン酸アンモニウム、モリブドリン酸ナトリウム、タングステンアンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステンヘキサカルボニル、12タングストリン酸、タングストリン酸アンモニウム、タングストリン酸ナトリウム、ケイタングステン酸、鉄アセチルアセトナート、クエン酸鉄、クエン酸鉄アンモニウム、蔞酸鉄、蔞酸鉄アンモニウム、硫酸鉄(II)アンモニウム、硫酸鉄(III)アンモニウム、フッ化鉄、乳酸鉄(II)、硝酸鉄(III)、酢酸亜鉛、酢酸アセチ

ルアセトナート、炭酸亜鉛、クエン酸亜鉛、フッ化亜鉛、弗化珪素酸亜鉛、乳酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸クロム、硝酸クロム、フッ化クロム、砒酸クロム、酢酸クロムなどが挙げられる。

5 金属化合物（B）は、キトサン類（A）との金属錯体形成によって金属架橋すること、さらに金属化合物の種類によっては、それ自体の金属材料に対する防食効果により、被処理金属材料において優れた耐食性が発現される。特に、3価Cr、Ti、Zr、V、MoまたはCeを含む金属化合物はそれ自体の防食効果が非常に大きいので本発明において好ましく使用される。

10 前記の如く金属化合物（B）は、金属材料に耐食性を発現させることが目的であり、酸化亜鉛（亜鉛華）、酸化チタンまたは酸化クロム（クロムグリーン）などの無機顔料、中心配位金属に銅、鉄または亜鉛をもつフタロシアニン系有機顔料などの如く着色を目的としたものではない。

本発明の水性下地処理剤は、さらにカルボキシル基を1個以上有する有機化合物（C）を含むことが好ましく、これらのカルボキシル化合物は、本発明の水性  
15 下地処理剤の安定性の向上や、金属材料の表面に形成する下地皮膜の架橋性（不溶化）を促進する。このような有機化合物（C）としては、例えば、酢酸、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、メリト酸、アジピン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、セバチン酸、クエン酸、ブタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、エチレンジアミンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、ジエチレントリアミン5酢酸、タンニン酸、フィ  
20 チン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、架橋性に対しては3塩基酸、4塩基酸または5塩基酸を用いることがより好ましい。

本発明の水性下地処理剤には、pH調整を目的として有機酸、無機酸、錯弗化  
25 物、アルカリ金属塩、アンモニアまたはその塩を添加することができる。これら

の添加剤としては、例えば、酢酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、酒石酸、アジピン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、硫酸、硝酸、珪酸、珪弗化水素酸、弗化水素酸、リン酸、ジルコン弗化水素酸、チタン弗化水素酸、水酸化ナトリウム、アンモニア、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の水性下地処理剤の溶媒は、水を主体とするが、該処理剤の塗布時におけるレベリング性を向上させるための表面張力低下、または低温乾燥などを目的とし、必要に応じてアルコールやケトンなどの水溶性低沸点有機溶剤を併用して下地処理剤の物性調整をしても構わない。

10 本発明の水性下地処理剤は、キトサン類 (A) の濃度が0.001質量%~10質量%の範囲であり、Ti、Zr、Hf、Mo、W、Se、Ce、Fe、Cu、Zn、Vおよび3価Crから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物 (B) の濃度が0.001質量%~10質量%の範囲にあることが、塗布時の作業性や液安定性の点で好ましい。また、水性下地処理剤中の上記キトサン類と上記金属化合物との比率は、上記キトサン類100質量部当たり上記金属化合物が約1~1,000質量部である範囲が好ましい。

さらに好ましくは、前記「化成型処理」により、本発明の下地処理剤を用いて材料を下地処理する場合、前記両成分の濃度を各々0.001質量%~1質量%の範囲とし、水性下地処理剤の温度を40℃~70℃の範囲にする。また、前記  
20 「塗布型処理」により下地処理する場合、前記両成分の濃度を各々1質量%~10質量%の範囲とし、水性下地処理剤の温度を10℃~40℃の範囲にすることが好ましい。

次に、本発明の下地処理方法について述べる。本発明の下地処理方法では、該下地処理剤を被処理材料、例えば、金属材料の表面に塗布した後に、加熱乾燥する工程に至るまで、金属材料の表面に水性下地処理剤が付着した状態で、好まし  
25

くは直ちに加熱乾燥する「塗布型処理」でもよいし、また、水性下地処理剤中の成分を金属材料の表面と化学反応（析出）させた後に、その表面を水洗し、好ましくは直ちに加熱乾燥する「化成型処理」でもよい。加熱乾燥は $80^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であることが好ましく、 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であることが  
5 より好ましい。また、加熱乾燥するための熱供給源は特に限定しないが、電気、ガス、赤外線などが挙げられる。

本発明の水性下地処理剤を、被処理材料、例えば、金属材料に塗布する方法は、特に限定しないが、例えば、ロールコート法、スピンコート法、浸漬法、スプレー法などが挙げられる。また、使用時の水性下地処理剤の温度は特に限定しない  
10 が、 $5^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。

金属材料などの表面に形成される下地皮膜の付着量に関しては、キトサン類（A）の乾燥時の付着量はキトサン換算で $1\sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲であることが好ましい。付着量が $1\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では、その上に形成する樹脂被覆層の密着性や耐溶剤性が十分得られず、さらに $500\text{mg}/\text{m}^2$ を超えると下地皮膜  
15 の形成がコスト高となり経済的に好ましくない。また、Zr、Ti、Mo、W、Se、Ce、Fe、Cu、Zn、Vおよび3価Crから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物は、金属換算で $1\sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲であることが好ましい。金属化合物の付着量が $1\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では、金属材料において耐食性が十分に得られず、さらに付着量が $500\text{mg}/\text{m}^2$ を超えるとコスト高と  
20 なり経済的に好ましくない。

本発明の水性下地処理剤は、多くの金属材料およびその他の材料の下地処理に有用であり、特に好適な材料としてはアルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケルまたはこれらの合金が挙げられる。金属材料の形状について特に限定しないが、例えば、シート材、コイル材、箔材などの板状、あるいはケース、  
25 機械部品などの成形品や鋳造品が挙げられる。

本発明の水性下地処理剤により下地処理する対象素材（被処理材料）に特に限定はなく、前記金属材料以外には、プラスチック、繊維、布帛、セラミックス、陶磁器、ガラスなどのいずれにも適用できるが、本発明の水性下地処理剤の特徴を顕著に発揮することができることから、金属材料が特に好ましい。

- 5      本発明の水性下地処理剤を金属材料の表面に塗布することに先立ち、金属材料の表面を清浄にする必要がある。すなわち、工業的に使用される金属材料の表面は防錆油や圧延油などが付着していることが多いので、これらを除去する必要がある。除去する方法は特に限定しないが、溶剤脱脂、アルカリ系脱脂または酸系脱脂などが挙げられる。脱脂処理した後、金属表面に残存した脱脂剤を除去して
- 10    水に置換するために水洗が必要になる。

水洗した後は、水分が付着した状態で連続して本発明の水性下地処理剤を塗布しても、また、金属材料の表面を乾燥した後に水性下地処理剤を塗布しても構わない。乾燥温度は30℃～150℃の範囲で行ない、乾燥方法については特に限定しない。

- 15    本発明の水性下地処理剤を用いて乾燥下地皮膜を形成させた金属材料に、樹脂被覆層としてフィルムをラミネートすることができる。フィルムは、接着性、ガスバリアー性、導電性または意匠性などを有し、用途に応じて多種多様であり、特に限定されるものではない。フィルムとしては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などからなるフィルムが挙げられる。また、機能性を付与するために、導電フィラーや着色剤などを配合したフィルムでもよい。
- 20

- 本発明の水性下地処理剤を用いて乾燥下地皮膜を形成させた金属材料に、樹脂
- 25    被覆層として塗料を塗装することができる。得られる塗膜は、前記と同様に金属

材料に対して優れた接着性、ガスバリアー性、導電性または意匠性などを有し、使用する塗料は、金属材料の用途に応じて多種多様であり、特に限定されるものではない。塗料の種類としては、例えば、ポリアクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ポリウレタン樹脂、  
5 ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂などを水や有機溶剤に溶解または分散したものが挙げられる。また、機能性を付与するために、導電フィラーや着色剤などを配合した塗料でもよい。

以上の如き本発明においては、本発明で用いるキトサンは本来水不溶性であり、骨格中にアミノ基と水酸基が含まれており、酸を配合して塩にすることでアミノ  
10 基がカチオン性を示して水に可溶化する。また、グリセリル化キトサンは骨格中に水酸基を多く含有することから、さらに少ない酸成分で水可溶化できる。

本発明の下地処理剤による下地皮膜形成時に、キトサン類のアミノ基および／または水酸基は材料、特に金属材料側に配位することで金属材料の表面との優れた密着性が発現される。また、上記下地皮膜形成後でも前記の如き極性基が下地  
15 皮膜表面側にも多く配位しているために、さらにその上にフィルムや塗膜などの樹脂被覆層を形成してもそれらの間に優れた密着性が発現する。キトサン類自体は基本的に耐溶剤性（耐水性）に優れるが、本発明で使用する金属化合物は、キトサン類の骨格に含まれるアミノ基と金属架橋反応することで、一層強靱な不溶化下地皮膜が形成できる。

20 前記キトサン類と前記金属化合物とから構成された下地皮膜は、さらにその表面に樹脂被覆層を設けても前記理由からその後に厳しい加工を受けても金属表面と樹脂被覆層とを強固に接着させる効果がある。さらに、成形加工後でも金属化合物自体がもつ防食効果に加えて、金属架橋反応により緻密な下地皮膜が形成されているため、得られる金属材料の樹脂被覆層は耐久密着性および耐溶剤性に優  
25 れる。

本発明の水性下地処理剤は、前記金属材料に好適に応用でき、金属材料への応用例を具体的に挙げると、例えば、飲料容器用の缶蓋塗装下地またはフィルムラミネート下地、熱交換器用フィンの親水性下地、建材関連の一般塗装下地などの形成が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 5      なお、本発明の下地処理剤は、繊維の処理剤としても有効であり、洗濯堅牢度および抗菌性に優れた各種繊維、織布、不織布などを与えることができる。従って本発明の処理剤を繊維の処理に使用する場合には、「下地処理剤」を「繊維処理剤」と称する。

## 10      実施例

以下に本発明の水性下地処理剤に関して幾つかの実施例を挙げ、その有用性を比較例と対比して示した。なお、以下において「部」または「％」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

### 実施例 A（金属材料の処理）

#### 15      [実施例 1 ～ 13 および比較例 1 ～ 6]

下記金属材料に、下記水性下地処理剤を後記方法で適用し、さらにその表面に後記のように樹脂被覆層を設けて成形加工し、後記評価方法で各種性能を評価した。

##### 1. 金属材料

- 20      アルミニウム合金板（J I S    A 3 0 0 4    板厚 0.26 mm）を供試材とし、市販のアルカリ脱脂剤（登録商標；ファインクリーナー 4 3 7 7 K、日本パーカライジング株式会社製）の 2 % 水溶液を 50℃で 10 秒間スプレーして脱脂し、さらに水洗して表面を清浄にした。

##### 2. 水性下地処理剤

- 25      実施例および比較例として用いた水性下地処理剤の作成方法を以下に示した。

水性下地処理剤を調製するに際しては、脱イオン水およびpH調整剤を用いた。

#### <水性下地処理剤 1>

脱イオン水500部にキトサン(MW10万)10部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン7.5部を加えた後、室温で4時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸5部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して水性下地処理剤を1,000部作成した。

#### <水性下地処理剤 2>

脱イオン水500部にカルボキシメチル化キトサン(MW10万)10部を分散し、クエン酸15部を加えた後、室温で4時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸5部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して水性下地処理剤を1,000部作成した。

#### <水性下地処理剤 3>

脱イオン水500部に、キトサンに2,3-エポキシプロピルプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを反応させて得られたカチオン化キトサン(MW10万、4級アンモニウム塩基による置換度1.1)を10部分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸15部を加えた後、室温で4時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸5部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して水性下地処理剤を1,000部作成した。

#### <水性下地処理剤 4>

脱イオン水500部にグリセリル化キトサン(MW10万、グリセリル化度1.1)10部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸15部を加えた後、室温で4時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸5部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して水性下地処理剤を1,000部作成した。

#### <水性下地処理剤 5>



脱イオン水 500 部にグリセリル化キトサン (MW 10 万、グリセリル化度 2.0) 10 部を分散し、コハク酸 2.5 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、炭酸ジルコニウムアンモニウム 7 部を添加し、アンモニア水で pH 8.0 に調整して水性下地処理剤を 1,000 部作成した。

5 <水性下地処理剤 6>

脱イオン水 500 部にグリセリル化キトサン (MW 10 万、グリセリル化度 3.0) 10 部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸 2.5 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、モリブデン酸アンモニウム 5 部を添加し、アンモニア水で pH 8.0 に調整して水性下地処理剤を 1,

10 000 部作成した。

<水性下地処理剤 7>

脱イオン水 500 部にグリセリル化キトサン (MW 10 万、グリセリル化度 1.1) 10 部を分散し、エチレンジアミンテトラ酢酸 10 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、硝酸セリウム 8 部を添加し、アンモニア水で pH 3.0 に調整して水性下地処理剤を 1,000 部作成した。

15

<水性下地処理剤 8>

脱イオン水 500 部にグリセリル化キトサン (MW 10 万、グリセリル化度 1.1) 10 部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸 10 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、弗化クロム 4.5 部を

20

<水性下地処理剤 9>

脱イオン水 500 部にグリセリル化キトサン (MW 10 万、グリセリル化度 1.1) 0.02 部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸 0.02 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸 0.5 部を添加し、アンモニア水で pH 3.0 に調整して水性下地処理剤

25

を1, 000部作成した。

<水性下地処理剤10>

5 脱イオン水500部にキトサン(MW10万、グリセリル化度1.1)0.5部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸0.5部を加えた後、室温で4時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸1部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して水性下地処理剤を1, 000部作成した。

<水性下地処理剤11>

10 脱イオン水500部にグリセリル化キトサン(MW10万、グリセリル化度1.1)0.5部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸0.5部を加えた後、室温で4時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸1部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して水性下地処理剤を1, 000部作成した。

<下地処理剤12、比較例>

15 脱イオン水500部にグリセリル化キトサン(MW10万、グリセリル化度1.1)10部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸15部を加えた後、室温で4時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、脱イオン水を加えて水性下地処理剤を1, 000部作成した。

<水性下地処理剤13、比較例(特開平10-46101号公報参照)>

20 脱イオン水500部にオルトリン酸4部を添加し、さらにフェノール樹脂10部を添加し、室温で1時間攪拌して上記成分を溶解した。続いて、 $\gamma$ -グリシドプロピルトリメトキシシラン0.05部を添加し、アンモニア水でpH5.0に調整して水性下地処理剤を1, 000部作成した。

<水性下地処理剤14、比較例>

25 脱イオン水にポリアクリル酸(MW:10万)16部を添加し、さらに弗化ク

ロム 4. 5 部を添加し、室温で 4 時間攪拌して上記成分を溶解した。pH 調整することなく水性下地処理剤を 1, 0 0 0 部作成した。

#### <水性下地処理剤 1 5、比較例>

- リン酸クロメート水性下地処理剤（登録商標；アルクロム K 7 0 2、日本パー  
5 カライジング株式会社製）を用いた。

#### <水性下地処理剤 1 6、比較例>

リン酸ジルコニウム水性下地処理剤（登録商標；パルコート N 4 0 5、日本パー  
カライジング株式会社製）を用いた。

#### <水性下地処理剤 1 7、比較例（特開平 1 0 - 1 7 8 9 号公報参照）>

- 10 脱イオン水 5 0 0 部に、リン酸 0. 5 部、弗酸 0. 5 部、フェノール樹脂 1 部、  
モリブデン酸アンモニウムを 0. 0 2 部添加して、PH 3. 5 の水性下地処理剤  
を 1, 0 0 0 部作成した。

### 3. 下地処理方法

#### [下地処理方法 A（塗布型処理）]

- 15 表 1 に記載の水性下地処理剤による下地処理方法は、脱脂・水洗後に乾燥した  
前記金属板に対して、前記水性下地処理剤のそれぞれを表面ウエット量が  $2 \text{ g} / \text{m}^2$   
になるようにロールコーターで塗布し、続いて表 2 に記載の下地処理条件で  
焼付乾燥して行なった。これにより所定の付着量となる下地処理金属板を作製し  
た。

- 20 [下地処理方法 B（化成型処理）]

表 1 に記載の水性下地処理剤による下地処理方法は、脱脂・水洗後に濡れた状態の前記金属板に対して、前記水性下地処理剤のそれぞれ表 2 に記載の下地処理条件で、 $1. 0 \text{ kg} / \text{cm}^2$  の圧力でスプレー処理した。続いて、水道水洗を 5 秒間、純水洗を 5 秒間行ない、 $80^\circ\text{C}$  で 1 分間加熱乾燥して行なった。

- 25 4. 樹脂被覆層の形成方法

#### 4. 1. フィルムラミネート

前記下地処理した金属板に、ポリエステル系フィルム（膜厚 $16\mu\text{m}$ ）を $250^{\circ}\text{C}\times 5$ 秒間（到達板温で $180^{\circ}\text{C}$ ）、面圧が $50\text{kg}/\text{cm}^2$ になるようにヒートラミネートした。

#### 5 4. 2. 塗装

前記下地処理した金属板に、固形分濃度が $40\%$ である市販の水系アクリルエポキシエマルジョンを塗料として用い、表面ウエット量が $25\text{g}/\text{m}^2$ になるようにロールコートで塗装した。塗装後の加熱乾燥条件は $250^{\circ}\text{C}\times 1$ 分間（到達板温で $250^{\circ}\text{C}$ ）であり、乾燥後の塗膜量を $10\text{g}/\text{m}^2$ とした。

#### 10 5. 成形加工

樹脂被覆層を設けた前記金属板について、絞りしごき加工試験を実施した。直径 $160\text{mm}$ に打ち抜いた前記被覆金属板を絞り加工（1）をして、直径 $100\text{mm}$ のカップを作製した。続いてカップを直径 $75\text{mm}$ に再度絞り加工（2）して、さらに直径 $65\text{mm}$ に絞り加工（3）を実施することで缶を作製し、供試材  
15 とした。なお、各加工工程（1）、（2）および（3）のしごき（薄肉化分）率は、（1） $5\%$ 、（2） $15\%$ 、および（3） $15\%$ で行なった。

#### 6. 性能評価

##### 6. 1. 初期密着性

成形加工を実施した後に、下記に示す内容で樹脂被覆層の初期密着性を評価し  
20 た。

○：缶が作製でき、樹脂被覆層の剥離が全くない。

△：缶が作製できるが、一部樹脂被覆層が剥離した。

×：樹脂被覆層が破断して、缶が作製できない。

##### 6. 2. 耐久密着性

25 成形加工を実施した後の供試材について、加熱加圧蒸気の雰囲気下でレトルト

試験を実施した。条件は125℃×1時間であり、市販の滅菌装置を用いた。

○：樹脂被覆層の剥離が全くない。

△：樹脂被覆層の一部が剥離した。

×：樹脂被覆層が全面剥離した。

#### 5 6. 3. 耐食性

絞りしごき加工して作製した缶内に、モデルジュース（クエン酸一水和物：塩化ナトリウム：脱イオン水＝5：5：990（質量比））を満たし、60℃で120時間まで経時させ、缶内面の外観を目視で確認した。

○：外観変化なし。

10 △：樹脂被覆層の剥離（浮き）および樹脂被覆層下で腐食が一部発生した。

×：樹脂被覆層の剥離（浮き）および樹脂被覆層下で腐食が全面発生した。

#### 6. 4. 耐溶剤性

成形加工した供試材を、20％エタノール水溶液に、60℃×120時間浸漬して、外観を観察した。

15 ○：外観変化なし。

△：樹脂被覆層の一部が剥離または膨潤した。

×：樹脂被覆層が剥離または膨潤した。

表1に、実施例1～13および比較例1～6で用いた水性下地処理剤の組成を記し、表2に下地処理方法、下地処理条件、および金属材料の表面に形成された  
20 下地皮膜中のキトサン類と金属の種類およびそれらの付着量を記した。表3に前記試験を実施しかつ評価判定した結果を示した。

表 1 : 水性下地処理剤

実施例 A 比較例	水性下地処 理剤	成分内容		
		キトサン類 (A) 使用成分	金属化合物 (B) 使用金属成分	有機化合物 (C) 使用成分
実施例 1	1	キトサン	Zr	BTC
実施例 2	2	カルボキシルメチル化キトサン	Zr	クエン酸
実施例 3	3	カチオン化キトサン	Zr	BTC
実施例 4	4	グリセリル化キトサン	Zr	BTC
実施例 5	5	グリセリル化キトサン	Zr	コハク酸
実施例 6	6	グリセリル化キトサン	Mo	BTC
実施例 7	7	グリセリル化キトサン	Ce	エチレンジアミンテトラ酢酸
実施例 8	8	グリセリル化キトサン	Cr (3 価)	BTC
実施例 9	9	グリセリル化キトサン	Zr	BTC
実施例 10	4	グリセリル化キトサン	Zr	BTC
実施例 11	4	グリセリル化キトサン	Zr	BTC
実施例 12	10	キトサン	Zr	BTC
実施例 13	11	グリセリル化キトサン	Zr	BTC
比較例 1	12	グリセリル化キトサン	—	BTC
比較例 2	13	フェノール樹脂	—	—
比較例 3	14	アクリル樹脂	Cr (3 価)	—
比較例 4	15	—	Cr (6 価)	—
比較例 5	16	—	Zr	—
比較例 6	17	フェノール樹脂	Mo	—

\* 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸は略して BTC と表記した。

表 2 : 下地処理条件および下地処理皮膜

実施例 A 比較例	処理条件			下地処理皮膜	
	処理方法	加熱乾燥温度 [°C]	処理時間 [秒]	キトサン類(A) 付着量 [mg/m <sup>2</sup> ]	金属化合物(B) 付着量 [mg/m <sup>2</sup> ]
実施例 1	A	200	30	50	10
実施例 2	A	200	30	50	10
実施例 3	A	200	30	50	10
実施例 4	A	200	30	50	10
実施例 5	A	200	30	50	10
実施例 6	A	200	30	50	10
実施例 7	A	200	30	50	10
実施例 8	A	200	30	50	10
実施例 9	A	200	30	1	1
実施例 10	A	80	30	50	10
実施例 11	A	300	30	50	10
実施例 12	B	80	30	20	10
実施例 13	B	80	30	20	10
比較例 1	A	200	30	50	—
比較例 2	A	200	30	50	—
比較例 3	A	200	30	50	10
比較例 4	B	80	10	—	10
比較例 5	B	80	10	—	10
比較例 6	B	80	20	20	10

\* 金属化合物 (B) の付着量は金属換算で表記した。

表 3 : 評価結果

実施例 A 比較例	初期密着性	耐久密着性	耐食性	耐溶剤性	6 価クロム
実施例 1	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 2	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 3	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 4	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 5	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 6	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 7	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 8	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 9	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 10	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 11	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 12	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
実施例 13	○/○	○/○	○/○	○/○	非使用
比較例 1	○/○	○/△	△/×	○/△	非使用
比較例 2	○/△	○/△	△/×	△/△	非使用
比較例 3	○/○	○/○	△/×	△/△	非使用
比較例 4	○/○	○/△	○/△	○/○	使用
比較例 5	○/△	△/×	△/×	△/×	非使用
比較例 6	○/△	△/△	△/△	△/△	非使用

\* 評価結果は、ラミネート/塗装で表記した。



表3の結果から明らかなように、実施例1～13では樹脂被覆層の初期密着性、耐久密着性、耐溶剤性および金属材料の耐食性の全てにおいて優れていた。前記水性下地処理剤の組成から分かるように、これらの処理剤は6価クロムは一切含有していない。

- 5 一方、本発明の水性下地処理剤の必須成分である金属化合物を除いてグリセリル化キトサンのみを含む水性下地処理剤を使用した比較例1、フェノール樹脂、オルトリン酸および有機珪素化合物を含有する水性下地処理剤を使用した比較例2、ポリアクリル酸と3価クロムを含有した水性下地処理剤を使用した比較例3は、初期密着性、耐溶剤性および金属材料の耐食性において満足できない性能が
- 10 存在した。また、リン酸クロメート水性下地処理剤で化成処理した比較例4は、耐久密着性および金属材料の耐食性が満足することができなく、かつ水性下地処理剤に6価クロムが含有しているため環境的に好ましくない。リン酸ジルコニウム水性下地処理剤で化成処理した比較例5、フェノール樹脂とモリブデン酸で化成処理した比較例6は、樹脂被覆層の初期密着性、耐久密着性、耐溶剤性および
- 15 金属材料の耐食性を満足することができなかった。

#### 実施例B（繊維材料の処理）

表4に実施例および比較例として用いた水性繊維処理剤を示した。実施例として用いた水性繊維処理剤の内容を表4に示し、それらの作成方法を以下に記した。

##### <実施例1>

- 20 純水50部にキトサン（MW10万）1部を分散し、クエン酸0.5部を加えた後、室温で4時間攪拌溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸0.3部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して100部の水性繊維処理剤を調製した。

##### <実施例2>

- 25 純水50部にカチオン化キトサン（カチオン化度1.1、MW11万）1部を分散し、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸（BTC）0.5部を加えた

後、室温で2時間攪拌溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸0.3部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して100部の水性繊維処理剤を調製した。＜実施例3＞

5 純水50部にグリセリル化キトサン（グリセリル化度0.6、MW10万）1部を分散し、BTC0.5部を加えた後、室温で2時間攪拌溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸0.3部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して100部の水性繊維処理剤を調製した。

＜実施例4＞

10 純水97.5部にカチオン化キトサン（カチオン化度1.1、MW11万）1部を分散し、コハク酸1部を加えた後、室温で2時間攪拌溶解した。続いて、酢酸ジルコニウム0.5部を添加し、100部の水性繊維処理剤を調製した。

＜実施例5＞

15 純水50部にカチオン化キトサン（カチオン化度1.1、MW11万）1部を分散し、クエン酸0.5部を加えた後、室温で2時間攪拌溶解した。続いて、モリブデン酸アンモニウム0.5部を添加し、アンモニア水でpH8.0に調整して100部の水性繊維処理剤を調製した。

＜実施例6＞

20 純水98.2部にカチオン化キトサン（カチオン化度0.5、MW8万）1部を分散し、BTC0.5部を加えた後、室温で2時間攪拌溶解した。続いて、弗化クロム0.3部を添加し、100部の水性繊維処理剤を調製した。

＜実施例7＞

25 純水50部にカチオン化キトサン（カチオン化度1.1、MW11万）1部を分散し、乳酸0.5部を加えた後、室温で2時間攪拌溶解した。続いて、硝酸セリウム0.5部を添加し、アンモニア水でpH3.0に調整して100部の水性繊維処理剤を調製した。

### <実施例 8>

純水 50 部にカチオン化キトサン（カチオン化度 1.1、MW 11 万）1 部を分散し、BTC 0.5 部を加えた後、室温で 2 時間攪拌溶解した。続いて、炭酸ジルコニウムアンモニウム 0.5 部を添加し、アンモニア水で pH 8.0 に調整して 100 部の水性繊維処理剤を調製した。

### <実施例 9>

純水 50 部にカチオン化キトサン（カチオン化度 1.1、MW 11 万）3 部を分散し、BTC 1 部を加えた後、室温で 2 時間攪拌溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸 1 部を添加し、アンモニア水で pH 3.0 に調整して 100 部の水性繊維処理剤を調製した。

### <実施例 10>

純水 50 部にカチオン化キトサン（カチオン化度 1.1、MW 30 万）0.5 部を分散し、BTC 0.2 部を加えた後、室温で 2 時間攪拌溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸 0.2 部を添加し、アンモニア水で pH 3.0 に調整して 100 部の水性繊維処理剤を調製した。

### <実施例 11>

純水 50 部にカチオン化キトサン（カチオン化度 1.3、MW 100 万）0.1 部を分散し、BTC 0.1 部を加えた後、室温で 2 時間攪拌溶解した。続いて、ジルコン弗化水素酸 0.1 部を添加し、アンモニア水で pH 3.0 に調整して 100 部の水性繊維処理剤を調製した。

### <実施例 12～14>

実施例 2 と同様な方法により実施例 12～14 の繊維処理剤を調製した。

### [比較例]

比較例として用いた水性繊維処理剤の内容を表 4 に示し、それらの作成方法を以下に記した。

### ＜比較例 1＞

純水 90 部にキトサン（MW 10 万）1 部を分散し、乳酸 1 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌溶解し、純水を添加して全量が 100 部になるように調整して水性繊維処理剤を得た。

### 5   ＜比較例 2＞

純水 90 部にカチオン化キトサン（カチオン化度 1. 1、MW 11 万）1 部を分散し、乳酸 1 部を加えた後、室温で 4 時間攪拌溶解し、純水を添加して全量が 100 部になるように調整して水性繊維処理剤を得た。

### ＜比較例 3＞

- 10   比較例 3 は、架橋剤成分としてポリエチレングリコールジグリシジルエーテルを用いた水性繊維処理剤である。純水 80 部にカチオン化キトサン（カチオン化度 1. 1、MW 8 万）1 部を分散し、乳酸 0. 5 部を加えた後、室温で 2 時間攪拌溶解した。つづいて、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 部および 10 % 水酸化ナトリウム水溶液 10 部を添加した後、純水を添加して全量が 1
- 15   00 部になるように調製した。

表 4 : 水性繊維処理剤

実施例 B 比較例	キトサン類		金属化合物		カルボキシル基を 有する有機化合物		水 (アン モニア水)
	種類	部	種類	部	種類	部	部
実施例 1	キトサン	1	ジルコン弗化水 素酸	0.3	クエン酸	0.5	98.2
実施例 2	カチオン化 キトサン	1	ジルコン弗化水 素酸	0.3	BTC	0.5	98.2
実施例 3	グリセリル化 キトサン	1	ジルコン弗化水 素酸	0.3	BTC	0.5	98.2
実施例 4	カチオン化 キトサン	1	酢酸ジルコニウ ム	0.5	コハク酸	1	97.5
実施例 5	カチオン化 キトサン	1	モリブデン酸アン モニウム	0.5	クエン酸	0.5	98
実施例 6	カチオン化 キトサン	1	弗化クロム	0.3	BTC	0.5	98.2
実施例 7	カチオン化 キトサン	1	硝酸セリウム	0.5	乳酸	0.5	98
実施例 8	カチオン化 キトサン	1	炭酸ジルコニウ ムアンモニウム	0.5	BTC	0.5	98
実施例 9	カチオン化 キトサン	3	ジルコン弗化水 素酸	1	BTC	1	95
実施例 10	カチオン化 キトサン	0.5	ジルコン弗化水 素酸	0.2	BTC	0.2	99.1
実施例 11	カチオン化 キトサン	0.1	ジルコン弗化水 素酸	0.1	BTC	0.1	99.7
実施例 12	カチオン化 キトサン	1	ジルコン弗化水 素酸	0.3	BTC	0.5	98.2
実施例 13	カチオン化 キトサン	1	ジルコン弗化水 素酸	0.3	BTC	0.5	98.2
実施例 14	カチオン化 キトサン	1	ジルコン弗化水 素酸	0.3	BTC	0.5	98.2
比較例 1	キトサン	1	—	—	乳酸	1	98
比較例 2	カチオン化 キトサン	1	—	—	乳酸	1	98
比較例 3	カチオン化 キトサン	1	ポリエチレングリコールジグリシジル エーテル (1部)、NaOH (1部)				97

# <実施例 15～28、比較例 4～6>

各実施例および比較例の水性繊維処理剤を用い、下記の布加工方法および表 5 の加工条件により布に固着させて加工布とした。該加工布に対し家庭洗濯機による洗濯耐久テスト（J I S L 0217 103 法）をそれぞれ 10 回、50 回および 100 回行った後、統一試験法による抗菌性試験を行った。評価結果を表 6 に示す。

## <布加工方法>

綿布（20 cm×20 cm）をそれぞれ表 4 に示す水性繊維処理剤に 25℃で 3 分間浸漬後、表 5 に示す絞り率で絞り、次いで、表 5 に示す条件で予備乾燥並びに熱処理を行った。

表 5：加工条件

実施例 A 比較例	水性繊維処理剤	絞り率 (%)	予備乾燥条件		熱処理条件	
			温度 (℃)	時間 (分)	温度 (℃)	時間 (分)
実施例 15～25	実施例 1～11	100	130	2	180	3
実施例 26	実施例 12	70	130	2	120	5
実施例 27	実施例 13	85	130	2	150	3
実施例 28	実施例 14	100	130	2	200	1
比較例 4、5	比較例 1、2	100	130	2	180	3
比較例 6	比較例 3	100	—	—	30	24 時間

## <抗菌性試験>

S E K（繊維製品新機能評価協議会）の定める制菌評価方法（統一試験法）を採用し、試験菌に黄色ぶどう球菌を用いて試験を行った。

15 試験方法は、滅菌試料布に対数増殖期にある上記試験菌のブイヨン懸濁液を注加し、密閉容器中で 37℃×18 時間培養後の生菌数を計測し、接種菌数に対す

る菌数を求め、次の基準に従い評価した。

試験条件： $\log B - \log A > 1.5$

制菌活性値： $\log B - \log C$ （2.2以上を合格）

ただし、A：無加工布（または標準布）の接種直後に回収した菌数。

5 B：無加工布（または標準布）の18時間培養後に回収した菌数。

C：制菌加工布の18時間培養後に回収した菌数。

表 6：抗菌性評価（統一試験法）

実施例 B 比較例	抗菌性評価			
	洗濯回数 0 回	洗濯回数 10 回	洗濯回数 50 回	洗濯回数 100 回
実施例 15	◎	○	○	○
実施例 16	◎	◎	◎	◎
実施例 17	◎	○	○	○
実施例 18	◎	◎	◎	◎
実施例 19	◎	◎	◎	◎
実施例 20	◎	◎	◎	◎
実施例 21	◎	◎	◎	◎
実施例 22	◎	◎	◎	◎
実施例 23	◎	◎	◎	◎
実施例 24	◎	◎	◎	◎
実施例 25	○	○	○	○
実施例 26	◎	○	○	○
実施例 27	◎	◎	◎	◎
実施例 28	◎	◎	◎	◎
比較例 4	○	×	×	×
比較例 5	◎	×	×	×
比較例 6	◎	◎	◎	○

◎：制菌活性値 4.0 以上    ○：制菌活性値 2.2 以上 4.0 未満

×：制菌活性値 2.2 未満



以上の表6の結果から明らかなように、本発明ではキトサン類と金属化合物とカルボキシル基を有する有機化合物からなる水性繊維処理剤をセルロース繊維に熱処理加工を行うことにより、洗濯耐久性試験後も良好な抗菌性結果が得られた。実施例15～17は、キトサン類の種類の違いによるもので、表6の評価結果は

5 良好であった。実施例18～22は、金属化合物の種類の違いによるもので、評価結果は何れも良好であった。実施例23～25においては、カチオン化キトサンの重量平均分子量と水性繊維処理剤濃度を変えて試験を行った。実施例26～28は熱処理条件を変えて試験を行った。何れも結果は良好であり、洗濯回数100回後においても抗菌力の低下はほとんどなかった。

- 10 比較例4および比較例5は、金属化合物を含まない形で水性繊維処理剤を調整したもので、洗濯前抗菌性は実施例並みであったが、洗濯後、抗菌性は失われていた。比較例6は、架橋剤をポリエチレングリコールジグリシジルエーテルに変えて水性繊維処理剤を調整したもので、抗菌性は良好であったが、試験に用いた水性繊維処理剤を翌日まで放置したところ、溶液全体が増粘していた。また、翌
- 15 日まで放置した水性繊維処理剤を用い、再び布に加工し洗濯耐久性テスト後抗菌性試験を行ったが、抗菌性は見られなかった。

#### 産業上の利用可能性

- 以上説明してきたように、本発明の水性下地処理剤を用いて各種金属材料を下
- 20 地処理すると、塗装やフィルムなどの樹脂被覆層と金属材料との層間密着性、耐溶剤性、金属材料の耐食性に優れる下地皮膜を形成することができ、かつ本発明の水性下地処理剤は、6価クロムを一切含有しないために環境への負荷が少なく、取り扱う上で作業性も良くなることから、産業上の利用価値は極めて大きいと言える。

- 25 また、本発明によれば、本発明の下地処理剤は、繊維の処理剤としても有用で

あり、繊維に対して優れた耐洗濯堅牢性とともにより優れた抗菌性を与えることができる。

## 請求の範囲

1. キトサンおよびキトサン誘導体から選ばれる少なくとも1種のキトサン類 (A) と、Ti、Zr、Hf、Mo、W、Se、Ce、Fe、Cu、Zn、Vおよび3価Cr  
5 から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物 (B) とを含有することを特徴とする水性下地処理剤。
2. 金属材料用である請求の範囲第1項に記載の水性下地処理剤。
3. キトサン誘導体が、キトサン、カルボキシメチルキトサン、カチオン化キトサン、  
ヒドロキシアルキルキトサンおよび／またはそれらの酸との塩である請求の範囲第1項  
10 に記載の水性下地処理剤。
4. キトサン誘導体が、グリセリル化キトサンおよび／またはその酸との塩である請求の範囲第3項に記載の水性下地処理剤。
5. 金属化合物 (B) が、3価Cr、Ti、Zr、V、MoまたはCeを含む金属化合物である請求の範囲第1項に記載の水性下地処理剤。
- 15 6. さらに分子内にカルボキシル基を少なくとも1個有する有機化合物 (C) を含有する請求項1に記載の水性下地処理剤。
7. 請求の範囲第1項～第6項の何れか1項に記載の水性下地処理剤を、被処理材料の表面に塗布、または塗布した後に水洗し、80℃～300℃の温度範囲で加熱乾燥することを特徴とする材料の下地処理方法。
- 20 8. 被処理材料が、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケルまたはこれらの合金などの金属材料である請求の範囲第7項に記載の材料の下地処理方法。
9. キトサン類 (A) の被処理材料表面に対する乾燥時付着量が、キトサン換算で1～500mg/m<sup>2</sup>の範囲であり、かつ金属化合物 (B) の乾燥時付着量が、金属換算で1～500mg/m<sup>2</sup>の範囲にある請求の範囲第7項または第8項に記載の材料の下地  
25 処理方法。

10. 請求の範囲第7項～第9項の何れか1項に記載の下地処理方法で下地処理されたことを特徴とする金属材料。

11. 金属材料が、アルミニウム、マグネシウム、銅、鉄、亜鉛、ニッケルまたはこれらの合金である請求の範囲第10項に記載の金属材料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.  
PCT/JP03/00176A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/34, 22/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C22/00-22/86Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/12341 A1 (HENKEL CORP.), 22 February, 2001 (22.02.01), & JP 2001-49451 A	1-11
A	EP 952193 A1 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA), 27 October, 1999 (27.10.99), & JP 11-350157 A	1-11
A	BE 821346 A (BPUGAROLOSA), 17 February, 1975 (17.02.75), & JP 51-47546 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 March, 2003 (07.03.03)	Date of mailing of the international search report 18 March, 2003 (18.03.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 22/34, 22/48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C 22/00-22/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/12341 A1 (HENKEL COPR) 2001. 02. 22 & JP2001-49451 A	1-11
A	EP 952193 A1 (TOYO BOSEKI KK) 1999. 10. 27 & JP 11-350157 A	1-11
A	BE 821346 A (BPUGAROLOS SA) 1975. 02. 17 & JP 51-47546 A	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 03. 03

国際調査報告の発送日

18.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 E

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3425